

COSMETIC

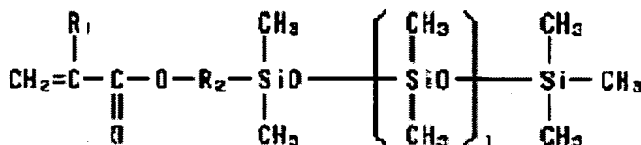
A1

Patent number: JP5339125
Publication date: 1993-12-21
Inventor: TANAKA YOICHIRO; others: 02
Applicant: KOSE CORP
Classification:
 - **international:** A61K7/02; A61K7/027; A61K7/032
 - **europaen:**
Application number: JP19920153563 19920612
Priority number(s):

Abstract of JP5339125

PURPOSE: To obtain a cosmetic, good in adhesion to the skin, having smooth and refreshing touch, excellent in usability, simultaneously rich in hydrophobicity and good in makeup durability.

CONSTITUTION: The objective cosmetic is obtained by blending powder having the surface coated with an acrylic-silicone-based graft copolymer in an amount of 1-99wt.%, especially 5-70wt.% in the total composition. The surface of this powder is preferably coated with the graft copolymer in an amount of 0.5-30wt.%, especially 1-15wt.% based on the powder weight. The graft copolymer is obtained by radically copolymerizing a dimethylpolysiloxane compound having a radically polymerizable group at one terminal of the molecular chain, e.g. a compound of the formula [R₁ is methyl or H; R₂ is 1-100C bivalent saturated hydrocarbon group having a linear or branched chainlike carbon chain which may be interrupted with one or two ether bonds; (1) is 3-300] with a radically polymerizable monomer containing ≥50wt.% acrylate and/or methacrylate.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339125

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 12 月 21 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/02	P 9164-4C		
	7/027	9164-4C		
	7/032	9164-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平4-153563	(71) 出願人	000145862 株式会社コーセー 東京都中央区日本橋3丁目6番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月12日	(72) 発明者	田中 洋一郎 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(72) 発明者	中林 治郎 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(72) 発明者	栗林 さつき 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 化粧料

(57) 【要約】

【構成】 アクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体及びこれを含有する化粧料。

【効果】 肌への付着性が良く、滑らかでさっぱりした感触を有し、使用性に優れると共に、疎水性に富み、しかも化粧持ちの良好なものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体。

【請求項2】 請求項1記載の粉体を含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体及びこれを含有する化粧料に関し、更に詳細には、肌への付着性が良く、滑らかでさっぱりした感触を有し、使用性に優れると共に、疎水性に富み、化粧持ちの良好な化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 化粧料には、種々の粉体が配合されているが、肌への付着性を上げ、撥水性を向上させるなどの目的に応じて、粉体表面を疎水化処理することが行なわれている。

【0003】 この疎水化処理の方法としては、多くの方法が知られており、例えば油剤を用いる方法やシリコン油を用いる方法、すなわち、粉体の表面に油剤を加熱処理する方法や、メチルハイドロジェンポリシロキサンを焼き付け処理する方法などが、目的に応じて、単独又は組合わせて使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、油剤を用いる方法では疎水性が不十分であり、また、メチルハイドロジェンポリシロキサンを用いる方法は、場合によっては粉体表面での反応が充分でなく、経時的に更に反*

*応が進行して疎水性が変化するという欠点があった。

【0005】 従って、充分な疎水性を有し、しかも化粧料に配合して優れた付着性、使用感及び化粧持ちの良好な化粧料を得ることのできる表面処理粉体が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行なった結果、アクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体を用いれば、肌への付着性及び使用感に優れ、疎水性に富み、しかも化粧持ちの良好な化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

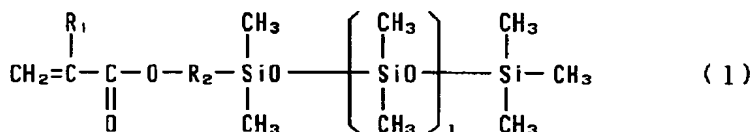
【0007】 すなわち、本発明は、アクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体及びこれを含有する化粧料を提供するものである。

【0008】 本発明で用いられるアクリル-シリコン系グラフト共重合体は特開平2-25411号公報などに記載されていて公知のものであり、例えば分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A)とアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー(B)とをラジカル共重合して得たアクリル-シリコン系グラフト共重合体などが挙げられる。

【0009】 ここで、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A)は、下記的一般式(1)で示されるものである。

【0010】

【化1】



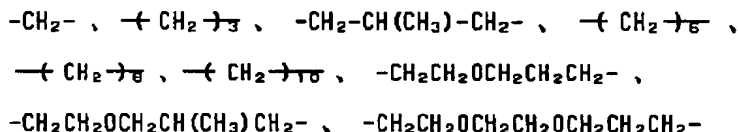
【0011】 (式中、R₁ はメチル基又は水素原子を示し、R₂ はエーテル結合1個又は2個で遮断されていてもよい直鎖状又は分枝鎖状の炭素鎖を有する炭素数1~10個の2価の飽和炭化水素基を示し、1は3~300※

※の数を示す)

【0012】 一般式(1)中、R₂ の具体例としては、

【0013】

【化2】



【0014】 などが挙げられる。また、1は3~300の数を示すが、特に5~100の数が好ましい。3未満では表面被覆した粉体の耐水性が充分でなく、300を超えると、べたつきを生じて滑らかさが不足する。

【0015】 一般式(1)で表わされるジメチルポリシロキサン化合物は、例えば次の反応式に従い、一般式(2)で表わされる(メタ)アクリレート置換クロロシ

ラン化合物と一般式(3)で表わされる末端水酸基置換ジメチルポリシロキサンとを常法に従い、脱塩酸反応させることにより得ることができるが、合成方法は、これに限定されるものではない。

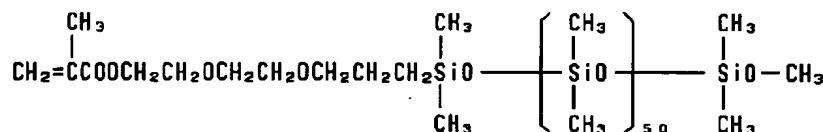
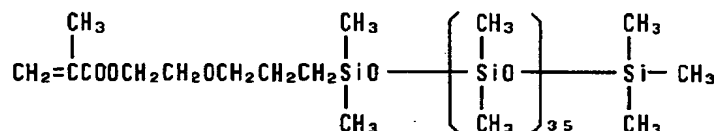
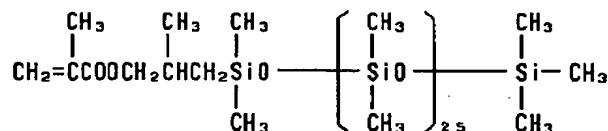
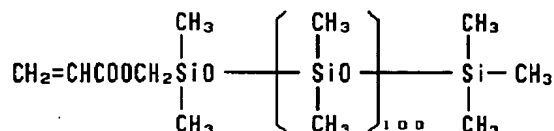
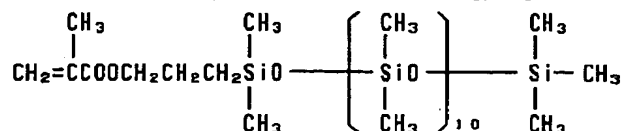
【0016】

【化3】



*て好適に用いられるものの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0019】



(B) において、アクリレート及び／又はメタクリレー

【0021】このラジカル重合性モノマー（Ｂ）には、上記のアクリレート及び／又はメタクリレート以外に、必要に応じて種々の重合性モノマーを併用することができる。これらの重合性モノマーとしては、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩

化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アクリロニトリル、フッ化オレフィン等を例示することができる。

【0022】分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A)とアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー(B)との重合比率((A)/(B))は、1/19～1/1の範囲内にあることが好ましい。1/19未満になって、(A)の割合が少なくなりすぎると、表面被覆した粉体の耐水性が充分でなくなり、また反対に1/1を超え、(B)の割合が少なくなりすぎると、得られる被覆粉体がべたつきを生じ、その滑らかさが不足するので好ましくない。

【0023】分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A)と、アクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー(B)との共重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行なわれ、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法のいずれの方法の適用も可能である。これらの中でも溶液重合法は、得られるグラフト共重合体の分子量を最適範囲に調整することが容易であることより好ましい方法である。用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0024】重合反応は通常50～180℃、好ましくは60～120℃の温度範囲内において行なうことができる。この条件下に5～10時間程度で完結させることができる。このようにして製造されるアクリル-シリコン系グラフト共重合体は、GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量において、約3,000～約200,000、特に約5,000～約100,000の範囲にあることが好ましく、また-30～+60℃の範囲のガラス転移温度を持つことが好ましい。

【0025】本発明において、前記アクリル-シリコン系グラフト共重合体で被覆される粉体としては、通常化粧料に用いられるものであれば特に制限されず、無機粉末、有機粉末、パール剤等が使用される。具体例としては、タルク、マイカ、カオリン、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ベンガラ、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、群青、雲母チタン、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄雲母、ポリエチレン、ポリスチレン、セルロース、ナイロン、アクリル、テフロン、シルクパウダー等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組合わせて使用することができる。

【0026】本発明の被覆粉体は、これらの粉体をアクリル-シリコン系グラフト共重合体で被覆することにより製造され、例えば流動層コートによる方法、もしくは揮発性溶剤にアクリル-シリコン系グラフト共重合体を溶解し、粉体と共に混合分散スラリーとし、これを減圧下加熱して溶剤を留去する方法などにより被覆することができる。

【0027】ここで用いられる揮発性溶剤としては、アクリル-シリコン系グラフト共重合体を均一に溶解できるものであれば特に制限されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの揮発性シリコン油などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を組合わせて使用することができる。更に、被覆処理の際、アクリル-シリコン系グラフト共重合体以外に、本発明の効果を妨げない範囲で、可塑剤、活性剤、油剤などを使用することができる。

【0028】本発明の被覆粉体は、粉体表面が、その粉体重量の0.5～30重量%、特に1～15重量%のアクリル-シリコン系グラフト共重合体で被覆されているのが好ましい。

【0029】本発明の化粧料は、このようにして得られるアクリル-シリコン系グラフト共重合体被覆粉体を含有するものであり、これらの被覆粉体は、全組成中に1～99重量%、特に5～70重量%配合されるのが好ましい。また、本発明の化粧料には、前記被覆粉体以外に、通常用いられる水性成分、油性成分や粉体成分、例えば保湿剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美容成分、香料、水溶性高分子、体質顔料、着色顔料、光輝性顔料、有機粉体、疎水化処理顔料、タール色素などを、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0030】本発明の化粧料は、アクリル-シリコン系グラフト共重合体被覆粉体を配合し、通常の方法に従って製造することができ、従来から粉体が配合されている化粧料、例えばファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドウ、口紅、ネイルトリートメント、マスカラ、乳液、化粧水等として適用することができる。

【0031】

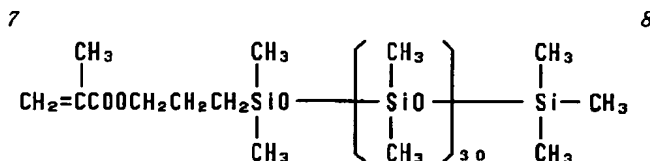
【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0032】参考例1

アクリル-シリコン系グラフト共重合体(1)の合成：下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン35g、

【0033】

【化5】



【0034】メチルメタクリレート45g、2-エチルヘキシルアクリレート20g及びトルエン100gを混合し、続いてアゾイソブチロニトリル1.5gを添加、溶解させた後、攪拌下に80~90℃の温度範囲内で5時間反応させ、粘稠な溶液を得た。この溶液を2lのメタノール中に注ぎ込み、グラフトポリマーを沈澱析出させた。沈澱物を濾別し、乾燥させて白色状物88gを得た。このものは、赤外吸収スペクトルによりジメチルポリシロキサンがグラフト化されたメタクリレートポリマーであることが確認され、GPCによるポリスチレ*

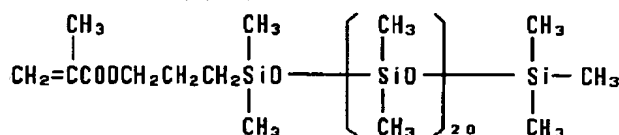
*ン換算重量平均分子量は約13,000であり、ガラス転移温度は37℃であった。

【0035】参考例2

アクリル-シリコーン系グラフト共重合体(2)の合成：参考例1と同様な条件下に、下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン25g、

【0036】

【化6】



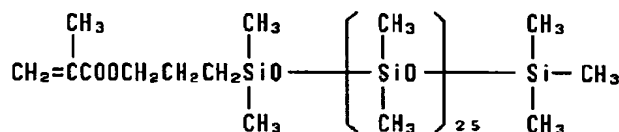
【0037】メチルメタクリレート50g、n-ブチルメタクリレート15g及び酢酸ビニル10gから、グラフトポリマーを得た。このものは、GPCによるポリスチレン置換重量平均分子量が約11,000であり、ガラス転移温度は26℃であった。

*アクリル-シリコーン系グラフト共重合体(3)の合成：下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン7.5g、

【0039】

【化7】

【0038】参考例3



【0040】メチルメタクリレート10g、t-ブチルメタクリレート25g、ヒドロキシプロピルメタクリレート6g、メタクリル酸1.5g及びトルエン150gを混合し、続いてアゾイソブチロニトリル2.0gを添加、溶解させた後、攪拌下に100~150℃の温度範囲内で8時間反応させ、粘稠な溶液を得た。冷却後トルエンを留去し、エチルアルコール100gを加えて溶解した後、精製水を添加してグラフトポリマーを沈澱析出

させた。沈澱物を濾別し、乾燥させて透明な軟樹脂46gを得た。

【0041】実施例1

表1に示す被覆粉体を調製し、塗膜の強さ、付着力及び撥水性を評価した。結果を表2に示す。

【0042】

【表1】

9

10

成 分 (重量%)	A	B	C	D	E	F	G
(1)アクリル-シリコン系 グラフト共重合体 (1)		5					
(2)アクリル-シリコン系 グラフト共重合体 (2)			5				
(3)アクリル-シリコン系 グラフト共重合体 (3)				5			
(4)メチルヒドロジェンポ リシロキサン					5		
(5)ジメチルポリシロキサン (20cs)						5	
(6)流動パラフィン							5
(7)マイカ	100	95	95	95	95	95	95

【0043】(粉体の表面被覆処理方法)それぞれ成分(1)～(6)をイソプロパノールと共にミキサーに入れ、均一に溶解した後、マイカを添加して加熱しながらイソプロパノールを減圧留去することにより被覆粉体B～Gを得た。

(塗膜の強さ試験)表1に示す粉体を各10%濃度でオクタメチルシクロテトラシロキサンに分散し、ナイロン樹脂板の上に6ミルのドクターブレードで薄膜を作り、乾燥後手指でこすり、強度を評価した。その結果は、◎*

*を非常に良好、○をふつう、×を悪いとして示した。

(付着力、撥水性試験)女性パネル20名により、上記分散物を肌へのばし、その肌への付着力、撥水性について、非常に良いを3点、良い又はふつうであるを2点、悪いを1点として評価し、それぞれ平均点が2.5点以上を◎、1.5点以上2.5点未満を○、1.5点未満を×として示した。

【0044】

【表2】

	A	B	C	D	E	F	G
塗膜の強さ	×	◎	◎	◎	×	×	×
付着力	×	◎	◎	◎	×	×	○
撥水性	×	◎	◎	◎	◎	×	×

【0045】表2から明らかなように、本発明の被覆粉体は、塗膜の強さが非常に良好で、しかも付着力及び撥水性に優れたものであることが確認実証された。

【0046】実施例2及び3

各種粉体を用いて表3に示す固型白粉及び表4に示すブ

レス状ファンデーションを製造し、官能評価を行なった。結果は表6及び表7に示すとおりである。

【0047】

【表3】

11
 固型白粉

 12
 (重量%)

成 分	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
(1)粉体 A	50						
(2)粉体 B		50					
(3)粉体 C			50				
(4)粉体 D				50			
(5)粉体 E					50		
(6)粉体 F						50	
(7)粉体 G							50
(8)タルク	30	30	30	30	30	30	30
(9)ナイロン	10	10	10	10	10	10	10
(10)流動パラフィン	5	5	5	5	5	5	5
(11)プロピレングリコール	3	3	3	3	3	3	3
(12)着色顔料	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
(13)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
計	100	100	100	100	100	100	100

【0048】製造法：成分(1)～(13)をミキサーにて均一に混合した後、粉碎し、金皿にプレス成型して固型白粉を得た。

【0049】
【表4】

プレス状ファンデーション

(重量%)

成 分	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
(1)粉体 A	60						
(2)粉体 B		60					
(3)粉体 C			60				
(4)粉体 D				60			
(5)粉体 E					60		
(6)粉体 F						60	
(7)粉体 G							60
(8)タルク	17	17	17	17	17	17	17
(9)酸化チタン	8	8	8	8	8	8	8
(10)流動パラフィン	7	7	7	7	7	7	7
(11)ワセリン	3	3	3	3	3	3	3
(12)着色顔料	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
(13)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
計	100	100	100	100	100	100	100

【0050】製造法：成分(1)～(13)をミキサーにて均一に混合した後、粉碎し、金皿にプレス成型してプレス状ファンデーションを得た。

【0051】官能評価：専門パネル20名にて、実施例2及び3で得られた各試料について、下記の基準で、のびの滑らかさ、さっぱり感、付着性、撥水性及び化粧持ちを評価し、20名の平均点により判定した。

【0052】

【表5】

(基準)

非常に良い 5

良い 4

ふつう 3

悪い 2

30 非常に悪い 1

(平均点)

4.5以上～5.0 ◎

3.5以上～4.5未満 ○

2.5以上～3.5未満 △

1.5以上～2.5未満 ×

1.5未満 ××

【0053】

【表6】

固形状白粉	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
のびの滑らかさ	△	○	○	○	◎	◎	△
さっぱり感	△	◎	◎	◎	○	○	△
付着性	△	◎	◎	◎	△	△	○
撥水性	×	◎	◎	◎	◎	○	△
化粧もち	××	◎	◎	◎	△	×	△

【0054】

* * 【表7】

プレス状ファンデーション	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
のびの滑らかさ	△	○	○	○	◎	◎	△
さっぱり感	△	◎	◎	◎	○	○	△
付着性	△	◎	◎	◎	△	△	○
撥水性	×	◎	◎	◎	◎	○	△
化粧もち	××	◎	◎	◎	△	×	△

【0055】表6及び表7から明らかな如く、本発明品である2-2、2-3、2-4、3-2、3-3、3-4はのびの滑らかさ、さっぱり感、付着性、撥水性、化粧持ちのいずれの項目も満足のいくものであるのに対し成分：

※し、比較品はいずれかの項目において不満足のものであった。

【0056】実施例4 アイシャドウ：【表8】

- (1) アクリル-シリコーン系グラフト共重合体被覆タルク
(参考例1のアクリル-シリコーン系グラフト共重合体(1)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)
- (2) カオリン
- (3) 雲母チタン
- (4) 着色顔料
- (5) 流動パラフィン
- (6) ラノリン
- (7) 香料
- (8) 防腐剤

(重量%)

50.5
15.0
20.0
4.5
7.0
3.0
適量
適量

【0057】製造法：

★ドウを得た。

(A) 成分(1)～(4)をミキサーにて均一混合した後、成分(5)～(8)を添加して均一にする。

30 【0058】実施例5 口紅：【表9】

(B) (A)を粉碎し、金皿にプレス成型してアイシャ★

成分：

(重量%)

- (1) キャンデリラワックス
- (2) カルナウバワックス
- (3) ラノリン
- (4) ヒマシ油
- (5) アクリル-シリコーン系グラフト共重合体被覆酸化チタン
(参考例2のアクリル-シリコーン系グラフト共重合体(2)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)
- (6) アクリル-シリコーン系グラフト共重合体被覆酸化亜鉛
(参考例2のアクリル-シリコーン系グラフト共重合体(2)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)
- (7) 着色顔料
- (8) 香料
- (9) 防腐剤

8.0
5.0
25.0
31.0
13.0
10.0
8.0
適量
適量

【0059】製造法：

熱して金型に充填し、口紅を得た。

(A) 成分(1)～(4)を均一に加熱溶解する。

【0060】実施例6 乳液：

(B) (A)に成分(5)～(9)を添加し、分散後加 50 【表10】

17

18

成分：

	(重量%)
(1) ステアリン酸	2.0
(2) セタノール	1.0
(3) ワセリン	10.0
(4) スクワラン	10.0
(5) グリセリン	15.0
(6) 水	49.5
(7) トリエタノールアミン	1.5
(8) 防腐剤	適量
(9) アクリル-シリコン系グラフト共重合体被覆酸化亜鉛 (参考例2のアクリル-シリコン系グラフト共重合体 (2)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)	10.0
(10) セスキオレイン酸ソルビタン	1.0

【0061】製造法：

(A) 成分(5)、(9)、(10)を均一分散する。

(B) 成分(1)～(4)を加熱溶解する。

(C) 成分(6)～(8)を加熱溶解し、(B)を添加*

成分：

	(重量%)
(1) ステアリン酸	4.0
(2) ミツロウ	5.0
(3) カルナウバワックス	3.0
(4) パラフィンワックス	3.0
(5) 水	59.5
(6) プロピレングリコール	10.0
(7) トリエタノールアミン	3.5
(8) アクリル-シリコン系グラフト共重合体被覆黒色酸化鉄 (参考例1のアクリル-シリコン系グラフト共重合体 (1)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)	8.0
(9) アクリル-シリコン系グラフト共重合体被覆群青 (参考例2のアクリル-シリコン系グラフト共重合体 (2)を用いて実施例1と同様にして被覆したもの)	2.0
(10) セスキオレイン酸ソルビタン	2.0
(11) 防腐剤	適量

【0063】製造法：

(A) 成分(1)～(4)を均一加熱溶解する。

(B) 成分(6)、(8)、(9)、(10)を均一に混合する。

(C) 成分(5)、(7)、(11)を均一加熱溶解する。

(D) (C)に(A)を添加して乳化する。

(E) (D)に(B)を加えて均一に混合した後、容器

*して乳化する。

(D) (C)に(A)を加えて均一に混合した後、冷却して容器に充填し乳液を得た。

【0062】実施例7 マスカラ：

【表11】

に充填してマスカラを得た。

【0064】

【発明の効果】本発明のアクリル-シリコン系グラフト共重合体で表面被覆した粉体を含有する化粧料は、肌への付着性が良く、滑らかでさっぱりした感触を有し、使用性に優れると共に、疎水性に富み、しかも化粧持ちの良好なものである。